

課題番号 : 2020A-E13

利用課題名 (日本語) : アナターゼ TiO₂ 表面における水およびガス吸着反応過程のリアルタイム光電子分光

Program Title (English) : Real-time photoelectron spectroscopy of water and gas adsorption reactions on anatase TiO₂ surface

利用者名 (日本語) : 阿部真之, 大野 真也, 勝部 大樹, 稲見 栄一, Li Fengxuan, 折口 直紀, Hou Linfeng, 青柳 良英, 甲谷 唯人, Kim Kyungmin

Username (English) : M. Abe¹⁾, S. Ohno²⁾, D. Katsube³⁾, E. Inami⁴⁾, F. Li¹⁾, N. Origuchi¹⁾, L. Hou¹⁾, Y. Aoyagi²⁾, Y. Kabutoya²⁾, K. Kim¹⁾

所属名 (日本語) : 1) 大阪大学, 2) 横浜国立大, 3) 長岡技術科学大学 4) 高知工科大学

Affiliation (English) : 1) Osaka Univ., 2) Yokohama National Univ. 3) Nagaoka Univ. of Tech. 4) Kochi Univ. of Technol.

キーワード :

1. 概要 (Summary)

二酸化チタン(TiO₂)は光触媒の材料として知られているが、色素増感太陽電池の電極材料など幅広い応用が期待される重要な物質である。表面科学分野では、走査トンネル顕微鏡や各種の分光法を用いた研究により多くの知見が得られている。しかしながら、二酸化チタンで低指数面の表面構造モデルがほぼ確立しており、様々な欠陥構造や物性、現象の理解が進んでいるルチル型構造に対し、アナターゼ型構造では表面構造モデルは未だに確立しておらず、研究はあまり進んでいない。従って、ルチル型と光触媒としての機能性が高いアナターゼ型を触媒材料として、どの様に複合的に有効に利用するかという問いに対して、原子レベルでの明確な指針はまだ得られていない状況にある。本研究では、市販のルチル型 TiO₂(110)基板をリファレンスにして、パルスレーザー堆積法(PLD)法により作製された数十 nm 程度のアナターゼ薄膜を測定対象とし、水分子およびガス分子との表面反応の解析を世界に先駆けて推進することを目的としている。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

測定試料として、ルチル型 TiO₂(110)、PLD 法により作製されたアナターゼ型 TiO₂(001)薄膜(成膜条件により欠陥密度等を制御する)を用いた。水分子およびガス分子(O₂ もしくは H₂O)を流して TiO₂ 表面との反応の光電子分光によるリアルタイム計測を行った。超音速分子線により、改変した表面の反応性の変化についても検討を行った。室温ガス(0.03 eV)および超音速分子線(0.05~2.3 eV)を利用した。

行った具体的な測定としては、以下の2点を行った。

- ・大気中から導入したアナターゼ型 TiO₂(001)薄膜表面の超音速酸素分子線の照射前後の状態変化の XPS 測定
- ・清浄表面、及び、酸素欠陥を酸素曝露により埋めた表面への水の吸着前後の状態変化の測定

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

得られた結果の概要を示す。

- ・大気中から導入したアナターゼ型 TiO₂(001)薄膜(未処理)に対して、酸素分子線を照射したところ、大気中でも安定に存在していた表面近傍の欠陥が埋まることを確認した
- ・清浄表面においても、酸素欠陥を埋めた表面においても、水吸着により OH 結合と H₂O 物理吸着を示す状態の変化が観測された。

清浄表面における XPS 測定で観測される酸素欠陥は酸素の曝露により大幅に減少する。そのため、大気中に曝露した際にも同様に表面の欠陥は酸素で埋まると考えられる。しかし、大気中から導入した未処理のアナターゼ型 TiO₂(001)薄膜において酸素欠陥を示す状態が観測された。これについては、清浄表面の実験で最表面の欠陥は埋まると考えられるため、最表面ではなく表面近傍の欠陥を観測したものと考えられる。つまり、大気中においても表面近傍に存在する酸素欠陥は安定に存在できることを示唆している。この表面に対し、超音速酸素分子線の照射によって酸素欠陥を示す状態は減少することが今回観測できた。大気曝露で埋まらない欠陥が分子線では埋まるということから、表面近傍の欠陥まで

酸素が到達するためには何らかのエネルギーバリアによる閾値が存在すると推測している。また、この結果は、超音速酸素分子線を用いることにより、酸化物材料表面近傍の酸素欠陥の量を制御できる可能性を示唆している。

TiO₂の表面近傍に存在する interstitial-Ti は酸素の解離反応に深く関わっていることが過去に報告されている(S, Wendt, et al., Science **320**, 1755 (2008).)。ここから更に、水の吸着反応にも関わっているかについて調べるために、水の吸着実験を行った。結果としては、清浄表面と酸素曝露により欠陥を埋めた表面とで準大気圧(~20 Pa)下での水吸着による XPS スペクトルにはほとんど差異は見られなかった。ただ、細かく見てみると、酸素欠陥を埋めた表面の方が水の解離吸着を示す OH ピークがわずかに減少していた。試料表面の位置依存性に関してもデータを取っていることから、測定位置による変化であるとは考えにくい。そのため、準大気圧下での水の解離吸着の反応性においても何らかの影響を与えていると推測できるが大きな差異ではないため、今後要検討していく必要がある。

4. その他・特記事項 (Others)

なし。